(19)日本国特許庁（ＪＰ）

(12) 公開特許公報（Ａ）

(11)特許出願公開番号
特開2000－85062
（P2000－85062A）

(43)公開日 平成12年３月28日(2000.3.28)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ		テーマコード（参考）
Ｂ３２Ｂ 27/28	１０１	Ｂ３２Ｂ 27/28	１０１	４Ｆ０７０
Ｃ０８Ｊ 3/28	ＣＥＳ	Ｃ０８Ｊ 3/28	ＣＥＳ	４Ｆ１００
// Ｂ２９Ｃ 47/06		Ｂ２９Ｃ 47/06		４Ｆ２０７
Ｂ２９Ｋ 23:00				
Ｂ２９Ｌ 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数３ ＯＬ （全 ６ 頁） 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10－256293

(22)出願日 平成10年９月10日(1998.9.10)

(71)出願人 000174862
三井・デュポンポリケミカル株式会社
東京都千代田区霞が関３丁目２番５号

(72)発明者 吉河 研一
東京都江戸川区西葛西５－３－１

(72)発明者 内山 宏志
兵庫県宝塚市野上３－４－８

(74)代理人 100070493
弁理士 山口 和 （外１名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表皮用積層フィルム

(57)【要約】

【課題】 各種成形品に容易に積層することができ、耐スクラッチ性、耐熱しぼ流れ性、高周波ウェルダー特性などを付与して、ポリ塩化ビニル樹脂様の成形品を得ることが可能な表皮材の提供。

【解決手段】 （Ａ）層・・・エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー

（Ｂ）層・・・エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体等の熱接着性樹脂層

とからなるフィルムであって、アイオノマー（Ａ）層が電子線架橋されている表皮用積層フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（Ａ）層と熱接着性樹脂（Ｂ）層とからなる積層フィルムであって、アイオノマー（Ａ）層が電子線架橋されていることを特徴とする表皮用積層フィルム。

【請求項２】　熱接着性樹脂（Ｂ）が、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体またはこれらを主成分とする重合体組成物から選択されるものである請求項１記載の表皮用積層フィルム。

【請求項３】　積層フィルムが、アイオノマー（Ａ）と熱接着性樹脂（Ｂ）との共押出フィルムを電子線架橋して得られる積層フィルムであって、実質的に（Ａ）層のみが架橋されていることを特徴とする請求項１または２に記載の表皮用積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々の成形品の表面を改質するための表皮材に関する。より詳しくは、種々の成形品に容易に積層することができ、耐熱性、耐スクラッチ性等に優れた成形品表面層を形成することが可能な表皮用積層フィルムに関する。

【０００２】

【従来の技術】ポリ塩化ビニル樹脂は、透明性、耐スクラッチ性、高周波ウェルダー加工特性など種々の優れた特性を有するところから、建材、日用品、家庭用品、玩具、文具など多方面で使用されてきた。しかしながらポリ塩化ビニル樹脂は、可塑剤のブリードアウトによる表面汚れが問題となるほか、近年は含有塩素による廃棄物処理時の問題発生に伴い、他樹脂による代替が検討されてきた。

【０００３】しかしながら単一の樹脂でポリ塩化ビニル樹脂の有する優れた特性を兼ね備えているものはなく、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体は、柔軟性、高周波ウェルダー特性は優れるものの耐スクラッチ性に劣り、またそのしぼ加工成形品は、高温でしぼ流れを起こし、意匠性を損なうなどの欠点があった。またエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーは、一般に耐スクラッチ性に優れているが、汎用のものは柔軟性、高周波ウェルダー特性に劣っているところから、そのままではポリ塩化ビニル樹脂の代替材料として使用することはできなかった。

【０００４】そこで柔軟性に優れた軟質樹脂成形品上に、耐スクラッチ性に優れたアイオノマーの表皮層を形成させることにより、ポリ塩化ビニル樹脂様の成形品を得ることが考えられる。しかしながらアイオノマーとの接着性を考慮すると、熱ラミネーションのような方法で層間接着強度の優れた成形品を得るためには、使用される軟質樹脂の種類が限定されるものであった。またこのような成形品が得られたとしても、高温での意匠性の保持という観点から見れば、品質的に不充分であった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、種々の成形品に容易に接着させることができ、しかもポリ塩化ビニル樹脂様の成形品とすることが可能な表皮材について検討を行った。その結果、下記のような構成の表皮材を用いれば、種々の成形品に容易に積層することができ、しかも耐スクラッチ性、耐熱しぼ流れ性、高周波ウェルダー特性、柔軟性等に優れた成形品を容易に得ることが可能であることを見いだすに至った。

【０００６】したがって本発明の目的は、ポリ塩化ビニル樹脂様の成形品を得ることが可能な表皮材を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（Ａ）層と熱接着性樹脂（Ｂ）層とからなる積層フィルムであって、アイオノマー（Ａ）層が電子線架橋されていることを特徴とする表皮用積層フィルムに関する。

【０００８】

【発明の実施態様】本発明で用いられるアイオノマー（Ａ）のベースポリマーとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、不飽和カルボン酸含有量が好ましくは３～２５重量％、とくに好ましくは５～２０重量％の共重合体であり、エチレンと不飽和カルボン酸の二元共重合体のみならず、任意に他の単量体が共重合された多元共重合体であってもよい。

【０００９】ここに不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチルなどを例示することができる。とくに好ましいのは、アクリル酸又はメタクリル酸である。

【００１０】上記任意に共重合されていてもよい他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｎブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素、二酸化硫黄などを例示することができる。これら他の単量体は、例えば０～４０重量％、好ましくは０～３０重量％の範囲で共重合されていてもよいが、一般にこのような他の単量体含量が多くなると、耐熱性、耐スクラッチ性に優れたアイオノマーを得ることが難しいので、このような単量体を含まないものか、あるいは含んでいたとしても２０重量％以下の量で共重合されているものを用いるのが好ましい。

【0011】このようなエチレン・不飽和カルボン酸共重合体としては、190℃、2160ｇ荷重におけるメルトフローレートが0．1〜1000ｇ／10分、とくに1〜800ｇ／10分程度のものを使用するのが望ましい。

【0012】アイオノマー（Ａ）としては、上記共重合体のカルボキシル基の10〜100％、好ましくは20〜90％、特に好ましくは30〜80％を、金属イオンで中和されたものを使用することができる。ここに金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムのようなアルカリ土類金属、亜鉛、銅、コバルト、ニッケル、クロム、鉛などの典型及び遷移金属などであり、とくにアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは亜鉛を用いるのが好ましい。

【0013】アイオノマーとしては、成形加工性、成形品の物性等を考慮すると、190℃、2160ｇ荷重におけるメルトフローレートが、0．1〜100ｇ／10分、とくに0．1〜50ｇ／10分のものを使用するのが好ましい。

【0014】本発明の積層フィルムにおいては、上記アイオノマー（Ａ）層の片面に熱接着性樹脂（Ｂ）層を設けるものである。

【0015】熱接着性樹脂（Ｂ）は、容易に熱溶融して成形品に接着するものであり、例えばエチレンと極性モノマーとの共重合体、エチレンとα−オレフィンとの共重合体あるいはこれらを主成分とする重合体組成物などから選ぶことができる。とくに高周波ウェルダ特性良好な表皮材を目的とする場合は、エチレンと極性モノマーの共重合体またはそれらを主成分とする重合体組成物を使用することが望ましい。

【0016】上記エチレン・極性モノマー共重合体における極性モノマーとしては、酢酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2−エチルヘキシル、メタクリル酸メチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などを挙げることができる。共重合体における極性モノマーは勿論、2種以上含むものであってもよい。該共重合体における極性モノマー含量としては、機械的特性、高周波ウェルダー特性などを考慮すると、5〜50重量％、とくに10〜40重量％であることが望ましいが、一酸化炭素を含有する共重合体にあっては、さらに少量のモノマー含量で所望の性状のものを得ることができる。

【0017】また熱接着性樹脂（Ｂ）として、これら共重合体を主成分とする重合体組成物を用いる場合、混合できる成分としては、低密度ポリエチレン、密度が860〜930ｋｇ／m^3 程度のエチレンとα−オレフィン、例えばプロピレン、1−ブテン、1−ヘキセン、1−オクテン、1−デセン、4−メチル−1−ペンテンなどとの共重合体、粘着付与樹脂、例えば脂肪族、脂環族、または芳香族系の炭化水素樹脂、ロジン、テルペン樹脂など、ワックスなどを例示することができる。

【0018】これら熱接着性樹脂（Ｂ）としてはまた、190℃、2160ｇ荷重におけるメルトフローレートが、0．1〜500ｇ／10分、とくに1〜100ｇ／10分程度のものを使用するのが好ましい。

【0019】アイオノマー（Ａ）層と熱接着性樹脂（Ｂ）層には、それぞれ任意に各種添加剤を配合することができる。このような添加剤として、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、染料、顔料、難燃剤、滑剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、帯電防止剤、無機充填剤などを挙げることができる。

【0020】アイオノマー（Ａ）層と熱接着性樹脂（Ｂ）層からなる積層フィルムは、製造が容易でしかも両層の層間接着強度の優れたフィルムを得ることができるところから、共押出法によって製造するのが好ましい。積層フィルムにおけるアイオノマー（Ａ）層の厚みは、例えば5〜150μｍ、とくに10〜100μｍの範囲にあることが望ましく、また熱接着性樹脂（Ｂ）層の厚みは、例えば30〜600μｍ、とくに50〜400μｍの範囲にあることが望ましい。

【0021】本発明における積層フィルムは、アイオノマー（Ａ）層が電子線架橋されているものである。アイオノマー層が電子線架橋された積層フィルムを得るには、予め電子線照射したアイオノマーフィルムに熱接着性フィルムを積層する方法があるが、上記のような積層フィルムのアイオノマー層を優先的に電子線架橋し、実質的にアイオノマー層のみが架橋される条件で架橋する方が、目的とする積層フィルムの製造が容易であり、また両層の層間接着強度も優れていることから好ましい。

【0022】実質的にアイオノマー層のみが架橋された状態に電子線架橋するには、積層フィルムの厚みに応じて、加速電圧及び照射量を調節して、積層フィルムのアイオノマー層側から照射すればよく、これによってアイオノマー層の少なくとも表層部が架橋されて耐熱性が向上するとともに、熱接着性樹脂層の表層は実質的に架橋されず、したがって元の熱接着性は保持された状態とすることができる。加速電圧は、両層の厚みによって適当な範囲が選択されるが、例えば100〜250ｋＶ程度の範囲が一般的であるが、とくに実質的にアイオノマー層のみが架橋された状態にするには、150〜200ｋＶとするのが好ましい。照射量も、両層の厚みによって適当な範囲が選択されるが、例えば30〜250キログレイ、とくに50〜200キログレイ程度の範囲が一般的である。かかる架橋によりアイオノマー層は、例えば沸騰水に浸漬しても、実質的に収縮しないようにすることが可能となる。

【0023】かくして得られる本発明の積層フィルムは、種々の成形品に容易に熱接着し、成形品に高周波ウ

ェルダー加工特性を改良するとともに、その表面の耐スクラッチ性、耐熱しぼ流れ性などを改良することが可能な表皮材として使用される。対象とする成形品としては、ポリオレフィン、エチレン・極性モノマー共重合体、オレフィン系エラストマーなどの材料を使用した単層あるいは複層のフィルム、シート、などの各種成形品であり、文具、日用品、建材（壁材、床材、突き板など）、土木シートなどとして利用される。

【００２４】使用形態の例を挙げると、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体やその他材料の発泡シート、エチレン・酢酸ビニル共重合体やその他材料を各種基布にコーティングした複合シート、無機充填材を多量に配合した各種重合体シート表面にポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等の印刷フィルムを積層した複合シート等の片面又は両面に本発明の表皮材をカレンダー成形等により熱ラミした成形品などを例示することができる。

【００２５】

【発明の効果】本発明によれば、各種成形品に容易に積層することができ、耐スクラッチ性、耐熱しぼ流れ性、高周波ウェルダー特性などを付与して、ポリ塩化ビニル樹脂様の成形品を得ることが可能な表皮材を提供することができる。

【００２６】

【実施例】実施例及び比較例において使用した原料樹脂の種類、フィルムの積層、表面処理方法および得られた積層フィルムの物性評価方法は以下のとおりである。

【００２７】１．原料

（１）アイオノマー

(1-1)アイオノマー①

三井・デュポンポリケミカル（株）製　”ハイミラン１７０６”

イオン種	亜鉛
ＭＦＲ	０．９ｇ／１０分
融点	８８℃
表面硬度	６０ショアＤ
テーパー摩耗	１０ｍｇ／１０００回

【００２８】(1-2)アイオノマー②

三井・デュポンポリケミカル（株）製　”ハイミラン１８５５”

イオン種	亜鉛
ＭＦＲ	１．０ｇ／１０分
融点	８６℃
表面硬度	５４ショアＤ
テーパー摩耗	１７ｍｇ／１０００回

【００２９】（２）エチレン・酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）

三井・デュポンポリケミカル（株）製　”エバフレックスＰ２５０５”

酢酸ビニル含量	２５重量％
ＭＦＲ	２ｇ／１０分
融点	７７℃
表面硬度	３３ショアＤ

【００３０】２．積層方法

アイオノマー及びＥＶＡを２層インフレーションフィルム成形機を使用して、積層加工し、外層がアイオノマー、内層がＥＶＡからなる２層積層フィルムを成形した。

【００３１】３．表面処理方法

日新ハイボルテージ株式会社製ＥＢＣ３００−６０を使用し、加速電圧および線量を調節して、アイオノマー面より電子線照射を行った。

【００３２】４．物性評価方法

（１）耐熱性

コンロ上でお湯を沸騰させたやかんを直接積層フィルムのアイオノマー面側にのせた時の状態を下記の２段階により判定した。

○：フィルムがやかんの底につく。

×：つかない。

【００３３】（２）接着性

積層フィルムのＥＶＡ側を２ｍｍ厚みのＥＶＡシートと熱接着して、接着強度を測定し、３段階（○、△、×）により評価した。

○・・・・材料破壊

△・・・・一部材料破壊

×・・・・接着しない

【００３４】［実施例１〜３］前記１−（１）記載のアイオノマー①及び１−（２）記載のＥＶＡを積層加工し、表１記載のフィルム厚み構成を有する２層積層フィルムを得た。これを表１記載の照射条件（加速電圧、線量）で、アイオノマー面より電子線照射を行い、得られた積層フィルムの物性を評価した。結果を表１に示す。比較的低い加速電圧で実質的にアイオノマー層のみが架橋される条件で電子線架橋処理を行ったことにより、接着性を損なうことなく耐熱性の良好な積層フィルムが得られた。

【００３５】［実施例４〜６］実施例１〜３と同じフィルム厚み構成の積層フィルムを、加速電圧を２５０ｋＶに変えて電子線架橋処理し、得られた電子線架橋積層フィルムの物性を評価した。結果を表１に示す。加速電圧を高くしたことによりＥＶＡ層も架橋を受け、接着性が若干劣る結果となったが、耐熱性の良いフィルムが得られた。

【００３６】［実施例７］実施例２において、アイオノマー①の代わりにアイオノマー②を用いた以外は実施例２と同様にして、表１記載のフィルム厚み構成を有するアイオノマー／ＥＶＡ積層フィルムを得た。これを実施例２と同じ照射条件（加速電圧、線量）で、アイオノマー面より電子線照射を行い、得られた積層フィルムの物性を評価した。結果を表１に示す。実施例２と同様、実

質的にアイオノマー層のみが架橋される条件で電子線架橋処理を行ったことにより、接着性を損なうことなく耐熱性の良好な積層フィルムが得られた。

【００３７】［実施例８］実施例５において、アイオノマー①の代わりにアイオノマー②を用いた以外は実施例５と同様にして、表１記載のフィルム厚み構成を有するアイオノマー／ＥＶＡ積層フィルムを得た。これを実施例５と同じ照射条件（加速電圧、線量）で、アイオノマー面より電子線照射を行い、得られた積層フィルムの物性を評価した。結果を表１に示す。実施例５と同様に、加速電圧を高くしたことによりＥＶＡ層も架橋を受け、接着性が若干劣る結果となったが、耐熱性の良いフィルムが得られた。

【００３８】［比較例１］アイオノマー①単独で厚み１００μｍのフィルムを成形し、実施例１～３と同一の条件で電子線架橋処理し、得られた電子線架橋アイオノマーフィルムの物性を評価した。結果を表２に示す。耐熱性は良好であったが、接着性の悪いフィルムであった。

【００３９】［比較例２］ＥＶＡ単独で厚み１００μｍのフィルムを成形し、実施例４～６と同一の条件で電子線架橋処理し、得られた電子線架橋ＥＶＡフィルムの物性を評価した。結果を表２に示す。接着性は良好であったが、耐熱性が不良であった。

【００４０】［比較例３］アイオノマー②単独で厚み１００μｍのフィルムを成形し、実施例７と同一の条件で電子線架橋処理し、得られた電子線架橋アイオノマーフィルムの物性を評価した。結果を表２に示す。耐熱性は良好であったが、接着性の悪いフィルムであった。

【００４１】

【表１】

【表１】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
フィルム厚み構成（μｍ）	アイオノマー①	20	40	60	20	40	60		
	アイオノマー②							40	40
	ＥＶＡ	80	60	40	80	60	40	60	60
照射条件	加速電圧(kV)	150	150	150	250	250	250	150	250
	線量（kGy）	120	120	120	120	120	120	120	120
物　性	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
	接着性	○	○	○	△	△	△	○	△

【００４２】

【表２】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
フィルム厚み構成（μm）	アイオノマー①	100		
	アイオノマー②			100
	EVA		100	
照射条件	加速電圧（kV）	150	250	150
	線量（kGy）	120	120	120
物　性	耐熱性	○	×	○
	接着性	×	○	×

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ	ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考)
Ｂ２９Ｌ　9:00			
Ｃ０８Ｌ　23:26			

Ｆターム(参考)　4F070 AA12 AA29 AB17 AC75 AC83
AE22 HA04 HB01 HB05 HB12
4F100 AK04B AK04J AK25B AK25J
AK68B AK70A AL01B BA02
BA15 CB03B EH20 EJ05A
EJ53A GB07 GB71 GB81
JJ03 JL04
4F207 AA04E AA10 AA21E AA22
AD32 AG01 AG03 AH48 AH51
KA01 KA17 KB26 KK01 KW33

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁（ＪＰ）	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報（Ａ）	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開２０００－８５０６２（Ｐ２０００－８５０６２Ａ）	Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 85062 (P2000 - 85062A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成１２年３月２８日（２０００．３．２８）	2000 March 28 days (2000.3 . 28)

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成１２年３月２８日（２０００．３．２８）	2000 March 28 days (2000.3 . 28)

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
表皮用積層フィルム	**MULTILAYER FILM FOR SKIN**
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
B32B 27/28 101	B32B 27/28 101
C08J 3/28 CES	C08J 3/28 CES
// B29C 47/06	//B29C 47/06
B29K 23:00	B29K 23:00
B29L 7:00	B29L 7:00
9:00	9: 00
C08L 23:26	C08L 23:26
【FI】	[FI]
B32B 27/28 101	B32B 27/28 101
C08J 3/28 CES	C08J 3/28 CES
B29C 47/06	B29C 47/06
【請求項の数】	[Number of Claims]
３	3
【出願形態】	[Form of Application]
ＯＬ	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]

6	6
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]
4F0704F1004F207	4 F0704F1004F207
【Fターム(参考)】	[F Term (For Reference)]
4F070 AA12 AA29 AB17 AC75 AC83 AE22 HA04 HB01 HB05 HB12 4F100 AK04B AK04J AK25B AK25J AK68B AK70A AL01B BA02 BA15 CB03B EH20 EJ05A EJ53A GB07 GB71 GB81 JJ03 JL04 4F207 AA04E AA10 AA21E AA22 AD32 AG01 AG03 AH48 AH51 KA01 KA17 KB26 KK01 KW33	4 F070 AA12 AA29 AB17 AC75 AC83 AE22 HA04 HB01 HB05 HB12 4F100 AK04 BA K04J AK25 BA K25J AK68 BA K70A AL01 BBA 02 BA 15 CB03B EH20 EJ05A EJ53A GB 07 GB 71 GB 81 JJ03 JL04 4F207 AA04E AA10 AA21E AA22 AD32 AG01 AG03 AH48 AH51 kA 01 kA 17 KB26 KK01 KW 33
Filing	
【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平１０－２５６２９３	Japan Patent Application Hei 10 - 256293
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成１０年９月１０日（１９９８．９．１０）	1998 September 10 days (1998.9 . 10)
Parties	
Applicants	
(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】	[Identification Number]
０００１７４８６２	000174862
【氏名又は名称】	[Name]
三井・デュポンポリケミカル株式会社	**DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO. LTD.**
【住所又は居所】	[Address]
東京都千代田区霞が関３丁目２番５号	Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5
Inventors	
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
吉河 研一	Yoshikawa Kenichi
【住所又は居所】	[Address]
東京都江戸川区西葛西５－３－１	Tokyo Prefecture Edogawa-ku Nishikasai 5 - 3 - 1
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
内山 宏志	Uchiyama Hiroshi

【住所又は居所】	[Address]
兵庫県宝塚市野上３－４－８	Hyogo Prefecture Takarazuka City Nogami 3 - 4 - 8

Agents

(74)【代理人】	(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]
【識別番号】	[Identification Number]
１０００７０４９３	100070493
【弁理士】	[Patent Attorney]
【氏名又は名称】	[Name]
山口 和 （外１名）	Yamaguchi harmony (1 other)

Abstract

(57)【要約】	(57) [Abstract]
【課題】	[Problems to be Solved by the Invention]
各種成形品に容易に積層することができ、耐スクラッチ性、耐熱しぼ流れ性、高周波ウェルダー特性などを付与して、ポリ塩化ビニル樹脂様の成形品を得ることが可能な表皮材の提供。	It laminates easily in various molded article it to be possible,granting scratch resistance、 heat resistance wrinkle flow property、 high frequency welder characteristic etc, you obtain, polyvinyl chloride resin way molded article it is dense offer of possible surface material.
【解決手段】	[Means to Solve the Problems]
(A)層・・・エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー	ionomer of layer (A) ***ethylene * unsaturated carboxylic acid copolymer
(B)層・・・エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体等の熱接着性樹脂層	layer (B) ***ethylene * vinyl acetate copolymer、 ethylene * (meth) acrylic acid ester copolymer or other hot-melt adhesive resin layer
とからなるフィルムであって、アイオノマー(A)層が電子線架橋されている表皮用積層フィルム。	With film which consists of, ionomer layer (A) electron beam crosslinking multilayer film。 for skin which is done

Claims

【特許請求の範囲】	[Claim(s)]
【請求項1】	[Claim 1]
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー(A)層と熱接着性樹脂(B)層とからなる積層フィルムであって、アイオノマー(A)層が電子線架橋されていることを特徴とする表皮用積層フィルム。	multilayer film。 for skin where ionomer layer of ethylene * unsaturated carboxylic acid copolymer (A) with with the multilayer film which consists of hot-melt adhesiveness resin layer (B), ionomer layer (A) is doneand electron beam crosslinking makes feature
【請求項2】	[Claim 2]
熱接着性樹脂(B)が、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体またはこれらを主成分とする重合体組成物から選択されるものである請求項1記載の表皮用積層フィルム。	hot-melt adhesiveness resin (B), ethylene * vinyl acetate copolymer、 ethylene * (meth) acrylic acid ester copolymer or multilayer film。 for skin which is stated in Claim 1 which is something which is selected from polymer composition which designates these as main component
【請求項3】	[Claim 3]

積層フィルムが、アイオノマー(A)と熱接着性樹脂(B)との共押出フィルムを電子線架橋して得られる積層フィルムであって、実質的に(A)層のみが架橋されていることを特徴とする請求項1または2に記載の表皮用積層フィルム。

multilayer film, ionomer (A) with hot-melt adhesiveness resin (B) with electron beam crosslinking doing coextruded film, multilayer film。 for skin which is stated in Claim 1 or 2 wherewith multilayer film which is acquired, only layer (A) is done crosslinking substantially and makes feature

Specification

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

[Technological Field of Invention]

本発明は、種々の成形品の表面を改質するための表皮材に関する。

this invention regards surface material in order to improve surface of the various molded article.

より詳しくは、種々の成形品に容易に積層することができ、耐熱性、耐スクラッチ性等に優れた成形品表面層を形成することが可能な表皮用積層フィルムに関する。

Furthermore surface of molded article layer which laminates details, easily in the various molded article to be possible, is superior in heat resistance、 scratch resistance etc is formedregards multilayer film for possible skin .

【0002】

[0002]

【従来の技術】

[Prior Art]

ポリ塩化ビニル樹脂は、透明性、耐スクラッチ性、高周波ウェルダー加工特性など種々の優れた特性を有するところから、建材、日用品、家庭用品、玩具、文具など多方面で使用されてきた。

polyvinyl chloride resin, various from place where such as transparency、 scratch resistance、 high frequency welder processing characteristic it possesses characteristic which is superior, was used with polyhedron such as building material、 daily necessities、 domestic appliance、 toy、 stationery .

しかしながらポリ塩化ビニル樹脂は、可塑剤のブリードアウトによる表面汚れが問題となるほか、近年は含有塩素による廃棄物処理時の問題発生に伴い、他樹脂による代替が検討されてきた。

But as for polyvinyl chloride resin, besides surface soiling becomes problem with bleed out of plasticizer, recently with content chlorine substitutionwas examined with other resin attendant upon problem occurrence at timeof waste disposal.

【0003】

[0003]

しかしながら単一の樹脂でポリ塩化ビニル樹脂の有する優れた特性を兼ね備えているものはなく、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体は、柔軟性、高周波ウェルダー特性は優れるものの耐スクラッチ性に劣り、またそのしぼ加工成形品は、高温でしぼ流れを起こし、意匠性を損なうなどの欠点があった。

But there are not any which hold characteristic which polyvinyl chloride resin itpossesses with single resin and is superior, there was a or other deficiency where asfor for example ethylene * vinyl acetate copolymer, as for softening、 high frequency welder characteristic being inferior to scratch resistance of thosewhich are superior, in addition as for wrinkle molding, wrinkleflow happens with high temperature, impairs decorative.

またエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーは、一般に耐スクラッチ性に優れているが、汎用のものは柔軟性、高周波ウェルダー特性に劣っているところから、そのままではポリ塩化ビニル樹脂の代替材料として使用することはできなかった。

In addition ionomer of ethylene * unsaturated carboxylic acid copolymer is superior generally in scratch resistance,but as for any common things from place where it is inferior to the softening、 high frequency welder characteristic, that way it could not use as substitute material of polyvinyl chloride resin.

【0004】

[0004]

そこで柔軟性に優れた軟質樹脂成形品上に、耐スクラッチ性に優れたアイオノマーの表皮層を形成させることにより、ポリ塩化ビニル樹脂様の成形品を得ることが考えられる。

しかしながらアイオノマーとの接着性を考慮すると、熱ラミネーションのような方法で層間接着強度の優れた成形品を得るためには、使用される軟質樹脂の種類が限定されるものであった。

またこのような成形品が得られたとしても、高温での意匠性の保持という観点から見れば、品質的に不充分であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者らは、種々の成形品に容易に接着させることができ、しかもポリ塩化ビニル樹脂様の成形品とすることが可能な表皮材について検討を行った。

その結果、下記のような構成の表皮材を用いれば、種々の成形品に容易に積層することができ、しかも耐スクラッチ性、耐熱しぼ流れ性、高周波ウェルダー特性、柔軟性等に優れた成形品を容易に得ることが可能であることを見いだすに至った。

【0006】

したがって本発明の目的は、ポリ塩化ビニル樹脂様の成形品を得ることが可能な表皮材を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー(A)層と熱接着性樹脂(B)層とからなる積層フィルムであって、アイオノマー(A)層が電子線架橋されていることを特徴とする表皮用積層フィルムに関する。

【0008】

【発明の実施態様】

本発明で用いられるアイオノマー(A)のベースポリマーとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、不飽和カルボン酸含有量が好ましくは3~25重量%、とくに好ましくは5~20重量%の共重合体であり、エチレンと不飽和カルボン酸の二元共重合体のみならず、任意に他の単量体が共重合された多元共重合体で

Then on flexible resin molding which is superior in softening, by forming surface skin layer of ionomer which is superior in scratch resistance, polyvinyl chloride resin way molded article isobtained, it is thought .

But when adhesiveness of ionomer is considered, in order to obtain the molded article where interlayer adhesion strength is superior in method like hot lamination,those where types of flexible resin which is used is limited.

In addition assuming, that this kind of molded article acquired, if you sawfrom viewpoint, retention of decorative with high temperature, it was a unsatisfactory in qualitative.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

Then glues these inventors, to various molded article easily to be possible,furthermore it makes, polyvinyl chloride resin way molded article it examinedconcerning possible surface material.

As a result, if as description below surface material of configuration is used,it laminates easily in various molded article it to be possible,furthermore molded article which is superior in scratch resistance、 heat resistance wrinkle flow property、 high frequency welder characteristic、 softening etcis obtained easily, it is possible , discovering itreached point of.

[0006]

Therefore as for objective of this invention, to obtain polyvinyl chloride resin way it is molded article and to offer possible surface material.

[0007]

[Means to Solve the Problems]

It regards multilayer film for skin where as for this invention, ionomer layer of ethylene * unsaturated carboxylic acid copolymer (A) with with multilayer film which consists of hot-melt adhesiveness resin layer (B), ionomer layer (A) is done and electron beam crosslinking makes feature.

[0008]

[Embodiment of the Invention]

As for ethylene * unsaturated carboxylic acid copolymer which becomes base polymer of ionomer (A) which is usedwith this invention, unsaturated carboxylic acid content with copolymer of preferably 3~25 weight%、 especially preferably 5~20 weight%, dicopolymer of ethylene and unsaturated carboxylic acid is good even with the multicomponent copolymer where furthermore, other

あってもよい。

【0009】

ここに不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチルなどを例示することができる。

とくに好ましいのは、アクリル酸又はメタクリル酸である。

【0010】

上記任意に共重合されていてもよい他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素、二酸化硫黄などを例示することができる。

これら他の単量体は、例えば0~40重量%、好ましくは0~30重量%の範囲で共重合されていてもよいが、一般にこのような他の単量体含量が多くなると、耐熱性、耐スクラッチ性に優れたアイオノマーを得ることが難しいので、このような単量体を含まないものか、あるいは含んでいたとしても20重量%以下の量で共重合されているものを用いるのが好ましい。

【0011】

このようなエチレン・不飽和カルボン酸共重合体としては、190 deg C、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.1~1000g/10分、とくに1~800g/10分程度のものを使用するのが望ましい。

【0012】

アイオノマー(A)としては、上記共重合体のカルボキシル基の10~100%、好ましくは20~90%、特に好ましくは30~80%を、金属イオンで中和されたものを使用することができる。

ここに金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムのようなアルカリ土類金属、亜鉛、銅、コバル

monomer is copolymerized in the option.

[0009]

It is possible to illustrate acrylic acid、 methacrylic acid、 ethacrylic acid、 maleic acid、 fumaric acid、 itaconic acid、 maleic anhydride、 itaconic acid anhydride、 monomethyl maleate、 monoethyl maleate etc here as unsaturated carboxylic acid.

Fact that especially it is desirable is acrylic acid or methacrylic acid.

[0010]

It is possible to illustrate vinyl ester、 methyl acrylate、 ethyl acrylate、 isopropyl acrylate、 isobutyl acrylate、 n-butyl acrylate、 isooctyl acrylate、 acrylic acid -2- ethylhexyl、 methyl methacrylate、 ethyl methacrylate、 isobutyl methacrylate、 dimethyl maleate、 diethyl maleate or other unsaturated carboxylic acid ester、 carbon monoxide、 sulfur dioxide etc like vinyl acetate、 vinyl propionate as other monomer which is possible to above-mentioned option to becopolymerized.

These other monomer may be copolymerized in range of for example 0~40 weight%、 preferably 0~30 weight%, but whenbecomes generally this kind of other monomer content many, ionomer which issuperior in heat resistance、 scratch resistance is obtained, because it is difficult ,those which do not include this kind of monomer?, Or assuming, that it included, it is desirable to use those which arecopolymerized at quantity of 20 weight % or less.

[0011]

As this kind of ethylene * unsaturated carboxylic acid copolymer, it is desirable for melt flow rate in 190 deg C、 2160gload touse those of 0.1 - 1000 g/10 min、 especially 1 - 800 g/10 min extent.

[0012]

ionomer (A) as, 10 - 100% of carboxyl group of above-mentioned copolymer,preferably 20~90%、 particularly preferably 30~80%, those which are neutralized with metal ion can be used.

alkaline earth metal、 zinc、 copper、 cobalt、 nickel、 chromium、 lead or other type and transition metal like alkali metal、 magnesium、 calcium、 strontium like lithium、 sodium、 potassium as metal ion, withsuch as especially

ト、ニッケル、クロム、鉛などの典型及び遷移金属などであり、とくにアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは亜鉛を用いるのが好ましい。

【0013】

アイオノマーとしては、成形加工性、成形品の物性等を考慮すると、190 deg C、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.1~100g/10分、とくに0.1~50g/10分のものを使用するのが好ましい。

【0014】

本発明の積層フィルムにおいては、上記アイオノマー(A)層の片面に熱接着性樹脂(B)層を設けるものである。

【0015】

熱接着性樹脂(B)は、容易に熱溶融して成形品に接着するものであり、例えばエチレンと極性モノマーとの共重合体、エチレンとα-オレフィンとの共重合体あるいはこれらを主成分とする重合体組成物などから選ぶことができる。

とくに高周波ウェルダ特性良好な表皮材を目的とする場合は、エチレンと極性モノマーの共重合体またはそれらを主成分とする重合体組成物を使用することが望ましい。

【0016】

上記エチレン・極性モノマー共重合体における極性モノマーとしては、酢酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などを挙げることができる。

共重合体における極性モノマーは勿論、2種以上含むものであってもよい。

該共重合体における極性モノマー含量としては、機械的特性、高周波ウェルダー特性などを考慮すると、5~50重量%、とくに10~40重量%であることが望ましいが、一酸化炭素を含有する共重合体にあっては、さらに少量のモノマー含量で所望の性状のものを得ることができる。

【0017】

また熱接着性樹脂(B)として、これら共重合

alkali metal、 alkaline earth metal or it is desirable here to use zinc.

[0013]

As ionomer, when property etc of molding property、 molded article is considered, melt flow rate in 190 deg C、 2160gload, using those of 0.1 - 100 g/10 min、 especially 0.1 - 50 g/10 min is desirable.

[0014]

Regarding multilayer film of this invention, it is something which provides the hot-melt adhesiveness resin layer (B) in one surface of above-mentioned ionomer layer (A).

[0015]

hot melting doing easily, being something which it glues to molded article,it chooses hot-melt adhesiveness resin (B), from copolymer、 ethylene of for example ethylene and the polar monomer and the;al -olefin copolymer or polymer composition etc which designatesthese as main component, it is possible .

Especially when high frequency well ダ characteristic satisfactory surface material is designated as objective, copolymer of ethylene and polar monomer or uses polymer composition which designates those as main component is desirable.

[0016]

unsaturated carboxylic acid ester、 carbon monoxide etc like vinyl ester、 methyl acrylate、 ethyl acrylate、 n-butyl acrylate、 isobutyl acrylate、 2-ethylhexyl acrylate、 methyl methacrylate like vinyl acetate as polar monomer in theabove-mentioned ethylene * polar monomer copolymer, can be listed.

polar monomer in copolymer may be something which of course 2 kinds or more isincluded.

When mechanical property、 high frequency welder characteristic etc is considered as polar monomer content in said copolymer, they are 5- 50 weight%、 especially 10 - 40 weight%, it is desirable , butthere being a copolymer which contains carbon monoxide, furthermore it canacquire those of desired properties with monomer content of trace.

[0017]

In addition when polymer composition which designates these

体を主成分とする重合体組成物を用いる場合、混合できる成分としては、低密度ポリエチレン、密度が860~930$\mathrm{kg/m^3}$程度のエチレンとα-オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどとの共重合体、粘着付与樹脂、例えば脂肪族、脂環族、または芳香族系の炭化水素樹脂、ロジン、テルペン樹脂など、ワックスなどを例示することができる。

【0018】

これら熱接着性樹脂(B)としてはまた、190 deg C、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.1~500g/10分、とくに1~100g/10分程度のものを使用するのが好ましい。

【0019】

アイオノマー(A)層と熱接着性樹脂(B)層には、それぞれ任意に各種添加剤を配合することができる。

このような添加剤として、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、染料、顔料、難燃剤、滑剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、帯電防止剤、無機充填剤などを挙げることができる。

【0020】

アイオノマー(A)層と熱接着性樹脂(B)層からなる積層フィルムは、製造が容易でしかも両層の層間接着強度の優れたフィルムを得ることができるところから、共押出法によって製造するのが好ましい。

積層フィルムにおけるアイオノマー(A)層の厚みは、例えば5~150μm、とくに10~100μmの範囲にあることが望ましく、また熱接着性樹脂(B)層の厚みは、例えば30~600μm、とくに50~400μmの範囲にあることが望ましい。

【0021】

本発明における積層フィルムは、アイオノマー(A)層が電子線架橋されているものである。

アイオノマー層が電子線架橋された積層フィルムを得るには、予め電子線照射したアイオノマーフィルムに熱接着性フィルムを積層する方法があるが、上記のような積層フィルムのアイオノマー層を優先的に電子線架橋し、

copolymer as main component hot-melt adhesiveness resin (B) as, is used, low density polyethylene、 density ethylene of 860 - 930 $\mathrm{kg/m^3}$ extent and the;al -olefin、 for example propylene、 1- butene、 1- hexene、 1- octene、 1- decene、 4- methyl -1- pentene etc can, such as hydrocarbon resin、 rosin、 terpene resin of copolymer、 adhesion-providing polyol、 for example aliphatic、 cycloaliphatic、 or aromatic type illustrate wax etc as component which can be mixed.

[0018]

These hot-melt adhesiveness resin (B) as in addition, melt flow rate in 190 deg C、 2160gload, usingthose of 0.1 - 500 g/10 min、 especially 1 - 100 g/10 min extent is desirable.

[0019]

ionomer layer (A) with, various additives can be combined to respective option in hot-melt adhesiveness resin layer (B).

As this kind of additive, antioxidant、 heat stabilizer、 ultraviolet absorber、 photostabilizer、 dye、 pigment、 flame retardant、 lubricant、 antiblocking agent、 plasticizer、 antistatic agent、 inorganic filler etc can be listed.

[0020]

ionomer layer (A) with as for multilayer film which consists of hot-melt adhesiveness resin layer (B), production being easy, furthermore from place where the film where interlayer adhesion strength of both layers is superior can be acquired,producing with coextrusion method is desirable.

As for thickness of ionomer layer (A) in multilayer film, there is a range of the for example 5~150 ;mu m、 especially 10 - 100;mu m, it is desirable ,in addition as for thickness of hot-melt adhesiveness resin layer (B), there is arange of for example 30~600 ;mu m、 especially 50 - 400;mu m, it isdesirable .

[0021]

As for multilayer film in this invention, ionomer layer (A) is something which the electron beam crosslinking is done.

For ionomer layer to obtain multilayer film which electron beam crosslinking is done, there isa method which laminates hot-melt adhesiveness film in ionomer film which electron beam illumination isdone beforehand, but as description above ionomer layer of multilayer film the electron beam

実質的にアイオノマー層のみが架橋される条件で架橋する方が、目的とする積層フィルムの製造が容易であり、また両層の層間接着強度も優れていることから好ましい。

【0022】

実質的にアイオノマー層のみが架橋された状態に電子線架橋するには、積層フィルムの厚みに応じて、加速電圧及び照射量を調節して、積層フィルムのアイオノマー層側から照射すればよく、これによってアイオノマー層の少なくとも表層部が架橋されて耐熱性が向上するとともに、熱接着性樹脂層の表層は実質的に架橋されず、したがって元の熱接着性は保持された状態とすることができる。

加速電圧は、両層の厚みによって適当な範囲が選択されるが、例えば100~250kV程度の範囲が一般的であるが、とくに実質的にアイオノマー層のみが架橋された状態にするには、150~200kVとするのが好ましい。

照射量も、両層の厚みによって適当な範囲が選択されるが、例えば30~250キログレイ、とくに50~200キログレイ程度の範囲が一般的である。

かかる架橋によりアイオノマー層は、例えば沸騰水に浸漬しても、実質的に収縮しないようにすることが可能となる。

【0023】

かくして得られる本発明の積層フィルムは、種々の成形品に容易に熱接着し、成形品に高周波ウェルダー加工特性を改良するとともに、その表面の耐スクラッチ性、耐熱しぼ流れ性などを改良することが可能な表皮材として使用される。

対象とする成形品としては、ポリオレフィン、エチレン・極性モノマー共重合体、オレフィン系エラストマーなどの材料を使用した単層あるいは複層のフィルム、シート、などの各種成形品であり、文具、日用品、建材(壁材、床材、突き板など)、土木シートなどとして利用される。

【0024】

使用形態の例を挙げると、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体やその他材料の発泡シート、エチレン・酢酸ビニル共重合体やその他材料を各種基布にコーティングした複合シート、無機充填材を多量に配合した各種重合体

crosslinking is done in preferential, one which crosslinking is done,production of multilayer film which is made objective being easy with the condition where only ionomer layer is done crosslinking substantially, In addition it is desirable from fact that also interlayer adhesion strength of both layers is superior.

[0022]

electron beam crosslinking to do in state where only ionomer layer is done crosslinking substantially, adjusting acceleration voltage and irradiation dose according to the thickness of multilayer film, if it should have irradiated from ionomer layer sideof multilayer film, as ionomer layer surface layer crosslinking being done at leastwith this, heat resistance improves, surface layer of hot-melt adhesive resin layer is not done crosslinking substantially, thereforecan designate original hot-melt adhesiveness as state which is kept.

As for acceleration voltage, suitable range is selected with thickness of both layers,but range of for example 100~250 kV extent is general, but to make state whereespecially only ionomer layer is done crosslinking substantially, it isdesirable to make 150 - 200 kV.

suitable range is selected also irradiation dose, with thickness of both layers, butrange of for example 30~250 kiloGray、 especially 50 - 200 kiloGray extent is general.

Soaking in for example boiling water, it tries ionomer layer, not to contractsubstantially, with this crosslinking it becomes possible.

[0023]

As hot-melt adhesion it does multilayer film of this invention which is acquired in thisway, easily in various molded article, improves high frequency welder processing characteristic to molded article, scratch resistance、 heat resistance wrinkle flow property etc of surface is improved is used as thepossible surface material.

With film、 sheet、 or other various molded article of monolayer or multilayer which uses the polyolefin、 ethylene * polar monomer copolymer、 olefinic elastomer or other material as molded article which is made object, it is utilized stationery、 daily necessities、 building material (wall material、 flooring、 piercing sheet etc), as civil engineering sheet etc.

[0024]

When example of use shape is listed, for example ethylene * vinyl acetate copolymer and in addition the foamed sheet、 ethylene * vinyl acetate copolymer of material and in addition material in various base fabric the surface material of this invention it is possible in composite sheet or other one surface

シート表面にポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等の印刷フィルムを積層した複合シート等の片面又は両面に本発明の表皮材をカレンダー成形等により熱ラミした成形品などを例示することができる。

or both surfaces which laminates the polyethylene、 ethylene * vinyl acetate copolymer or other printed film in various polymer sheet surface which combine composite sheet、 inorganic filler which coating is doneto large amount calender molding etc with to illustrate molded article etc which the hot lamination is done.

【0025】

[0025]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明によれば、各種成形品に容易に積層することができ、耐スクラッチ性、耐熱しぼ流れ性、高周波ウェルダー特性などを付与して、ポリ塩化ビニル樹脂様の成形品を得ることが可能な表皮材を提供することができる。

According to this invention, it laminates easily in various molded article it to be possible, granting scratch resistance、 heat resistance wrinkle flow property、 high frequency welder characteristic etc, you obtain,polyvinyl chloride resin way molded article it can offer possible surface material .

【0026】

[0026]

【実施例】

[Working Example(s)]

実施例及び比較例において使用した原料樹脂の種類、フィルムの積層、表面処理方法および得られた積層フィルムの物性評価方法は以下のとおりである。

laminate、 surface treatment method of types、 film of starting material resin which is used in Working Example and Comparative Example and property evaluation method of multilayer film which is acquired are as follows.

【0027】

[0027]

１．原料 1.starting material				
（１）アイオノマー (1) ionomer				
(1-1)アイオノマー (1 - 1) ionomer				
７０６” 706 "				
イオン種 ionic species	亜鉛 zinc			
ＭＦＲ MFR	０．９ｇ／１０分 0.9 g/10 min			
融点	８８℃			

melting point	88 *			
表面硬度 surface hardness	６０ショアＤ 60 Shore D			
テーパー摩耗 taper wear	１０ｍｇ 10 mg		１ 1	０００回 000 time

【0028】	[0028]
(1-2)アイオノマー2	(1 - 2) ionomer 2
三井・デュポンポリケミカル(株)製 ” ハイミラン1855”	Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. make "Hi-Milan 1855”

イオン種 ionic species	亜鉛 zinc		
ＭＦＲ MFR	１．０ｇ／１０分 1.0 g/10 min		
融点 melting point	８６℃ 86 *		
表面硬度 surface hardness	５４ショアＤ 54 Shore D		
テーパー摩耗 taper wear	１７ｍｇ 17 mg		１０００回 1000 time

【0029】	[0029]
(2)エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)	(2) ethylene * vinyl acetate copolymer (EVA)
三井・デュポンポリケミカル(株)製 ” エバフレックスP2505”	Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. make "Evaflex P2505”
酢酸ビニル含量 25重量%	vinyl acetate content 25 weight%

ＭＦＲ MFR	２ｇ／１０分 2 g/10 min
融点 melting point	７７℃ 77 *

表面硬度 surface hardness	３３ショアＤ 33 Shore D

【0030】	[0030]
2.積層方法	2.laminate method
アイオノマー及びEVAを2層インフレーションフィルム成形機を使用して、積層加工し、外層がアイオノマー、内層がEVAからなる2層積層フィルムを成形した。	Using 2 layers inflation film molding machine, lamination it did ionomer and EVA, outer layer 2 layers multilayer film where ionomer、 inner layer consists of EVA it formed.
【0031】	[0031]
3.表面処理方法	3.surface treatment methods
日新ハイボルテージ株式会社製EBC300-60を使用し、加速電圧および線量を調節して、アイオノマー面より電子線照射を行った。	Nisshin-High Voltage Co., Ltd. make EBC 300-60 was used, acceleration voltage and dose were adjusted,electron beam illumination was done from ionomer surface.
【0032】	[0032]
4.物性評価方法	4.property evaluation methods
(1)耐熱性	(1) heat resistance
コンロ上でお湯を沸騰させたやかんを直接積層フィルムのアイオノマー面側にのせた時の状態を下記の2段階により判定した。	When on stove placing kettle which hot water boiling is donedirectly on ionomer surface side of multilayer film, state was decided descriptionbelow with 2 -stage .
○:フィルムがやかんの底につく。	0:film are attached to bottom of kettle.
×:つかない。	X: it is not attached.
【0033】	[0033]
(2)接着性	(2) adhesiveness
積層フィルムのEVA側を2mm厚みのEVAシートと熱接着して、接着強度を測定し、3段階(○、△、×)により評価した。	EVA sheet and hot-melt adhesion of 2 mm thickness doing EVA side of multilayer film, itmeasured adhesion strength, evaluation it did with 3 stages (0, *, X).
○・・・・材料破壊	0 ****material breakdown
△・・・・一部材料破壊	***** one member charge destruction
×・・・・接着しない	X * * * * it glues
【0034】	[0034]
[実施例1~3]前記1-(1)記載のアイオノマー1及び1-(2)記載のEVAを積層加工し、表1記載のフィルム厚み構成を有する2層積層フィルムを得た。	[Working Example 1~3] description above 1 - ionomer 1 and 1 it states in (1) - the EVA which is stated in (2) lamination was done, 2 layers multilayer film whichpossess film thickness constitution which is stated in Table 1 wereacquired.
これを表1記載の照射条件(加速電圧、線量)で、アイオノマー面より電子線照射を行い、得られた積層フィルムの物性を評価した。	With irradiation condition (acceleration voltage、 dose) which states this in Table 1, electron beam illumination was donefrom ionomer surface, property of multilayer film which is acquired evaluation wasdone.

結果を表1に示す。

比較的低い加速電圧で実質的にアイオノマー層のみが架橋される条件で電子線架橋処理を行ったことにより、接着性を損なうことなく耐熱性の良好な積層フィルムが得られた。

【0035】

[実施例4~6]実施例1~3と同じフィルム厚み構成の積層フィルムを、加速電圧を250kVに変えて電子線架橋処理し、得られた電子線架橋積層フィルムの物性を評価した。

結果を表1に示す。

加速電圧を高くしたことによりEVA層も架橋を受け、接着性が若干劣る結果となったが、耐熱性の良いフィルムが得られた。

【0036】

[実施例7]実施例2において、アイオノマー1の代わりにアイオノマー2を用いた以外は実施例2と同様にして、表1記載のフィルム厚み構成を有するアイオノマー/EVA積層フィルムを得た。

これを実施例2と同じ照射条件(加速電圧、線量)で、アイオノマー面より電子線照射を行い、得られた積層フィルムの物性を評価した。

結果を表1に示す。

実施例2と同様、実質的にアイオノマー層のみが架橋される条件で電子線架橋処理を行ったことにより、接着性を損なうことなく耐熱性の良好な積層フィルムが得られた。

【0037】

[実施例8]実施例5において、アイオノマー1の代わりにアイオノマー2を用いた以外は実施例5と同様にして、表1記載のフィルム厚み構成を有するアイオノマー/EVA積層フィルムを得た。

これを実施例5と同じ照射条件(加速電圧、線量)で、アイオノマー面より電子線照射を行い、得られた積層フィルムの物性を評価した。

結果を表1に示す。

実施例5と同様に、加速電圧を高くしたこと

Result is shown in Table 1.

Without impairing adhesiveness, by doing electron beam crosslinking with condition whereonly ionomer layer crosslinking is done substantially with relativelylow acceleration voltage, satisfactory multilayer film of heat resistance acquired.

[0035]

multilayer film of same film thickness constitution as [Working Example 4~6] Working Example 1~3, changing the acceleration voltage into 250 kV, electron beam crosslinking it did, evaluation it did property of electron beam crosslinking multilayer film which is acquired.

Result is shown in Table 1.

Also EVA layer it received crosslinking by making acceleration voltage high, itbecame result where adhesiveness is inferior somewhat, but film where heat resistance is good acquired.

[0036]

In [Working Example 7] Working Example 2, other than using ionomer 2 in place of ionomer 1, the ionomer/EVA multilayer film which possesses film thickness constitution which is stated in the Table 1 with as similar to Working Example 2, was acquired.

This with same irradiation condition (acceleration voltage、dose) as Working Example 2, electron beam illumination was done from the ionomer surface, property of multilayer film which is acquired evaluation was done.

Result is shown in Table 1.

Without impairing adhesiveness, similarity to Working Example 2, by doing the electron beam crosslinking with condition where only ionomer layer is done crosslinking substantially, satisfactory multilayer film of heat resistance acquired.

[0037]

In [Working Example 8] Working Example 5, other than using ionomer 2 in place of ionomer 1, the ionomer/EVA multilayer film which possesses film thickness constitution which is stated in the Table 1 with as similar to Working Example 5, was acquired.

This with same irradiation condition (acceleration voltage、dose) as Working Example 5, electron beam illumination was done from the ionomer surface, property of multilayer film which is acquired evaluation was done.

Result is shown in Table 1.

In same way as Working Example 5, also EVA layer it

によりEVA層も架橋を受け、接着性が若干劣る結果となったが、耐熱性の良いフィルムが得られた。

【0038】

[比較例1]アイオノマー1単独で厚み100μmのフィルムを成形し、実施例1~3と同一の条件で電子線架橋処理し、得られた電子線架橋アイオノマーフィルムの物性を評価した。

結果を表2に示す。

耐熱性は良好であったが、接着性の悪いフィルムであった。

【0039】

[比較例2]EVA単独で厚み100μmのフィルムを成形し、実施例4~6と同一の条件で電子線架橋処理し、得られた電子線架橋EVAフィルムの物性を評価した。

結果を表2に示す。

接着性は良好であったが、耐熱性が不良であった。

【0040】

[比較例3]アイオノマー2単独で厚み100μmのフィルムを成形し、実施例7と同一の条件で電子線架橋処理し、得られた電子線架橋アイオノマーフィルムの物性を評価した。

結果を表2に示す。

耐熱性は良好であったが、接着性の悪いフィルムであった。

【0041】

【表1】

received crosslinking bymaking acceleration voltage high, it became result where adhesiveness isinferior somewhat, but film where heat resistance is good acquired.

[0038]

With [Comparative Example 1] ionomer 1 alone film of thickness 100 ;mu m it formed, electron beam crosslinking did with same condition, as Working Example 1~3 evaluation it did property of electron beam crosslinking ionomer film which is acquired.

Result is shown in Table 2.

heat resistance was satisfactory, but it was a film where adhesiveness is bad.

[0039]

With [Comparative Example 2] EVA alone film of thickness 100 ;mu m it formed, electron beam crosslinking did with same condition, as Working Example 4~6 evaluation it did property of electron beam crosslinking EVA film which is acquired.

Result is shown in Table 2.

adhesiveness was satisfactory, but heat resistance was deficiency.

[0040]

With [Comparative Example 3] ionomer 2 alone film of thickness 100 ;mu m it formed, electron beam crosslinking did with same condition, as Working Example 7 evaluation it did property of electron beam crosslinking ionomer film which is acquired.

Result is shown in Table 2.

heat resistance was satisfactory, but it was a film where adhesiveness is bad.

[0041]

[Table 1]

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
フィルム厚み構成（μm）	アイオノマー①	20	40	60	20	40	60		
	アイオノマー②							40	40
	ＥＶＡ	80	60	40	80	60	40	60	60
照射条件	加速電圧(kV)	150	150	150	250	250	250	150	250
	線量（kGy)	120	120	120	120	120	120	120	120
物性	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
	接着性	○	○	○	△	△	△	○	△

【0042】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3
フィルム厚み構成（μm）	アイオノマー①	100		
	アイオノマー②			100
	EVA		100	
照射条件	加速電圧（kV）	150	250	150
	線量（kGy）	120	120	120
物性	耐熱性	○	×	○
	接着性	×	○	×

[0042]

[Table 2]